

УДК 552.517(477.63)

Альона Стеценко, Владислав Іванченко, В'ячеслав Стеценко

*Державна наукова установа “Центр проблем морської геології, геоелекології та осадового рудоутворення НАН України”,
вул. Олеса Гончара, 55б, Київ, Україна, 01054,
stetsenkoaliona@gmail.com*

ОСОБЛИВОСТІ МІНЕРАЛЬНОГО ТА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТРАВЕРТИНІВ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ У КРИВОРІЖЖІ

Наведено нові дані щодо природно-техногенних травертинів у Центральному Криворіжжі. Утворення сучасних відкладів пов'язане безпосередньо з діяльністю хвостосховища Центрального гірничо-збагачувального комбінату – з виходом високомінералізованих стічних вод ставка-накопичувача на поверхню. Травертини досліджено оптичними методами, мікрозондовим, спектральним та хімічним аналізами. Основним складовим компонентом породи є СаО. За даними спектрального аналізу визначено, що карбонатні новоутворення значно “чистіші” від природних осадів балки за рівнем важких металів (Ni, Cr, Cu, Pb, Ti, V, Co) та рідкісноземельних елементів (Sc, Y, Zr, Nb, Ga, Be, Yb). Разом з перлами арагоніту й рудними грауваками травертини є техногенно-природними осадовими породами, які нині формуються в межах Криворізького басейну.

Ключові слова: травертин, кальцит, хвостосховище, підземні води, Криворіжжя.

Вступ. Криворізький залізорудний басейн – один з найбільших техногенних регіонів України. Особливо навантаженими ділянками є території, які межують з гірничими підприємствами, хвосто- і шламсховищами, відстійниками тощо. З діяльністю гірничих підприємств пов'язане і сучасне мінерало- та породоутворення. Одним із таких процесів є утворення природно-техногенних травертинів на території, що межує з хвостосховищем Центрального гірничозбагачувального комбінату (ЦГЗК) у Кривому Розі. Дослідження мінеральних новоутворень має важливе наукове значення, оскільки дає змогу прогнозувати розвиток природно-техногенних процесів у навколишньому середовищі.

Мета досліджень – вивчити особливості мінерального та хімічного складу техногенних новоутворень травертину. **Завдання** – дослідити мінеральний та хімічний склад травертинів; виконати геохімічні дослідження території поширення карбонатів; з'ясувати вплив техногенних водойм на сучасне геологічне середовище.

Об'єкти і методи дослідження. Об'єкт досліджень – природно-техногенні травертини, утворення яких пов'язане з витокм сильно мінералізованої води з хвостосховища ЦГЗК. Виконано польові роботи, застосовано оптичну і растрову електронну мікроскопію (РЕМ), мікрозондовий (МА), хімічний та спектральний аналізи.

Геолого-географічний нарис району досліджень. Сучасний процес утворення природно-техногенних травертинів відбувається в підніжжі західної упорної призми хвостосховища ЦГЗК. Хвостосховище розташоване в тальвегах балок Велика та Мала Лозуватка (центрально-західна частина Кривого Рогу) на позначках 95–115 м над рівнем моря. Його використовують як місце складування відходів збагачення магнетитових кварцитів ЦГЗК у вигляді пісків та сильно мінералізованих стічних вод. Щорічні надходження пісків становлять 7,8 млн т із вмістом магнітного заліза близько 7,0 % [8]. Важка фракція відходів нагромаджується в картах наміву хвостосховища, а порівняно очищена вода частково повертається до ставка оборотної води хвостосховища, звідки її знову забирають для потреб збагачувальної фабрики. Повернення води забезпечене її стіканням до дренажних систем, розташованих по периметру хвостосховища (рис. 1).

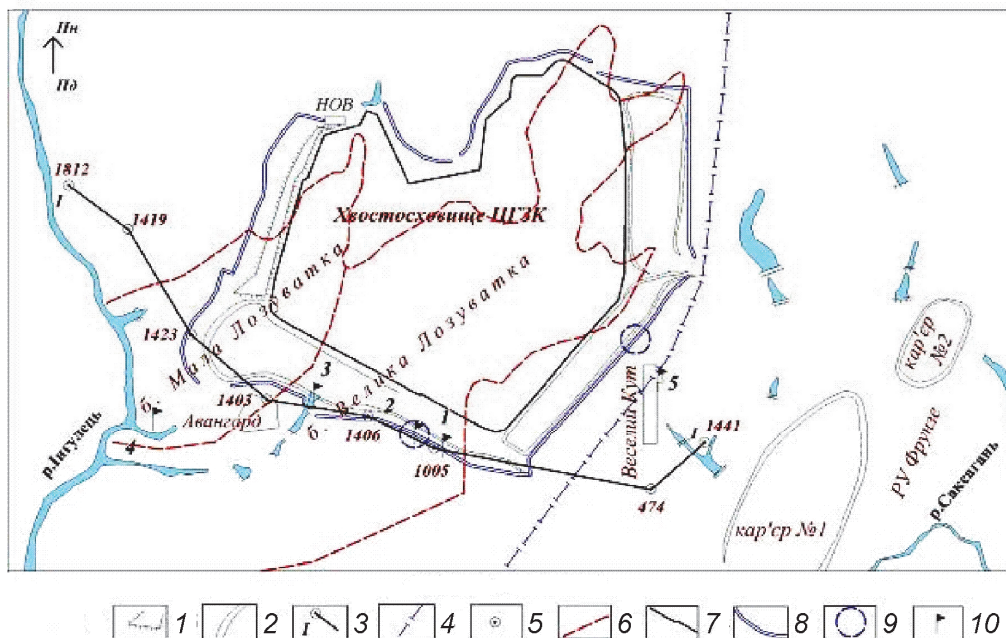


Рис. 1. План-схема району досліджень:

1 – дамба хвостосховища ЦГЗК; 2 – контури упорних призм; 3 – лінія геологічного розрізу; 4 – лінія вододілу; 5 – гідропостережні свердловини; 6 – контури балок; 7 – контур хвостосховища; 8 – дренажна система хвостосховища; 9 – місця виходу джерел сильно мінералізованої води; 10 – місця відбирання проб (1–5 – номер проби).

Унаслідок випаровування з поверхні дзеркала хвостосховища та дренажу через упорні призми (дамби) до водоносних горизонтів відбувається втрата води з хвостосховища, що спонукає підприємство постійно поповнювати запаси води з р. Інгулець (біля с. Авангард). По периметру хвостосховища утворилися штучні джерела, через які сильно мінералізована вода дренує з-під дамби хвостосховища у напрямі Інгульця, промислових об'єктів та населених пунктів Криворізького району. Насичені штучні розчиниводотоки поширюються у навколишньому середовищі, дренують товщу палеоген-неогенових осадових порід і змінюють їхній природний стан [3]. Безпосередньо в місцях витоку їх з-під дамби хвостосховища ми й виявили поклади травертину.

Результати й обговорення. На досліджуваній території наявна велика кількість джерел виходу техногенної води з-під упорних призм хвостосховища ЦГЗК. Просочування води відбуваються періодично – вони пов'язані з перенасиченням хвостів збагачення комбінату водою внаслідок атмосферних опадів. Під час водонасичення в таких ділянках утворюються водні потоки з підвищеною гідрокарбонатною мінералізацією.

У тальвегах балок навколо хвостосховища ми виявили поклади травертину, які залягають на розмитій поверхні четвертинних лесоподібних суглинків з прошарками чорнозему. Травертини утворюють субгоризонтальні верстви й лінзи потужністю від кількох сантиметрів до 0,5 м (рис. 2). Вони суттєво відрізняються від осадових карбонатних порід сарматського віку у відслоненнях балок Велика й Мала Лозуватка і не пов'язані з їхнім перевідкладанням.

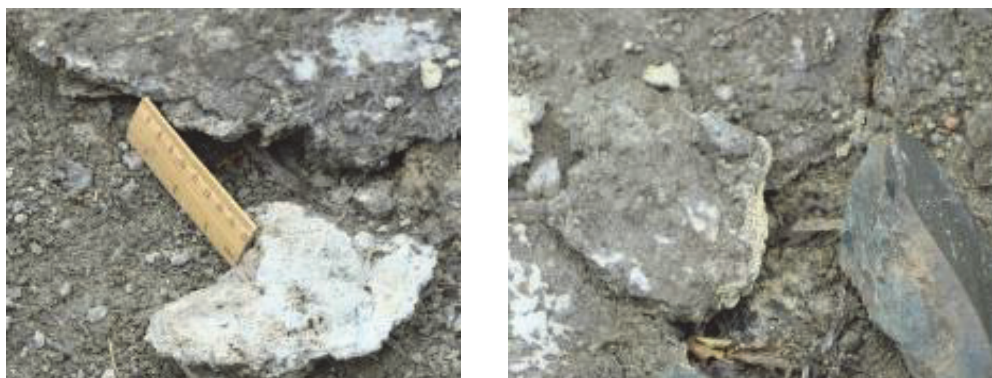


Рис. 2. Природно-техногенний травертин у тальвезі балки Велика Лозуватка (у підніжжі дамби хвостосховища).

Верстви травертину мають вигляд субгоризонтальних площадок, терас і напливів, які спускаються “сходишками” у напрямі гирла балок. Добре помітні лускоподібні, таблитчасті мінеральні агрегати, щітки, кірки й вицвіти на поверхні порід, з яких побудована дамба. У ділянках максимального розвитку відкладів (на відстані 5–15 м від джерел мінералізованої води) їхня ширина досягає 4,0–4,5 м. Далі їх простежують по водотоках, де вони поступово загасають через 30–50 м, потужність шару зменшується до 2–3 см.

Макроскопічно порода біла, світло-сіра, рідше зеленкувата і блідо-рожева. Текстура грубошарувата, лускувата, пориста. Структура дрібнозерниста, прихованокристалічна (рис. 3). Місцями травертин утворює пухку землисту або грудкувату масу незцементованих часточок усередині пачок щільної будови або на їхній поверхні (див. рис. 3, а).

У формуванні відслонень беруть участь різного розміру уламки залізистих кварцитів зі схилів упорної призми хвостосховища та велика кількість рослинних залишків, покритих кірками, щітками й вицвітами хемогенних карбонатів. Карбонатний склад агрегатів підтверджує бурхлива реакція з розчином HCl.

Під мікроскопом порода біла з коричневим відтінком, шарувата, місцями плямиста, з великою кількістю порожнин (рис. 4). Шаруватість зумовлена тонким чергуванням мікрошарів прихованокристалічного карбонату, глинистих мінералів і гетиту. Подекуди породоутворювальні мінерали формують концентрично-зональні натічні агрегати (див. рис. 4, а); агрегати з'єднані в ланцюжки (див. рис. 4, б).



Рис. 3. Різновиди агрегатів техногенно-природних карбонатних новоутворень (тальвег балки в підніжжі упорної призми хвостосховища):

a – крихка землиста маса частково подрібненого травертину; *б* – карбонатні агрегати пористої текстури, сформовані на рештках рослин; *в* – масивні агрегати травертину з невеликими порами й шаруватою текстурою.

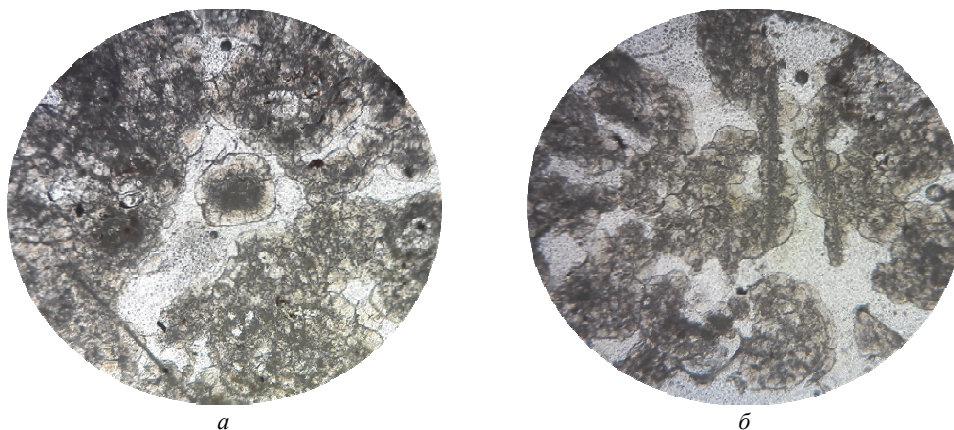


Рис. 4. Вигляд травертину під мікроскопом, без аналізатора:
a – ланцюжкова будова, $\times 25$; *б* – концентрично-зональна будова, $\times 40$.

Головним породоутворювальним мінералом травертину є кальцит (55 %), вторинні мінерали – кварц (20 %), біотит (15), гетит (8 %), акцесорні – рутил, магнетит, мартит, хлорит. Реліктові уламки вмісних порід представлені зернами залістих кварцитів, жильного кварцу, гранітів тощо.

Карбонати молочно-білі, рожеві, жовто-коричневі від домішок гетиту, трапляються незабарвлені виділення. Кристали рідкісні. Основна форма агрегатів – сфероїд. Скупчення сфероїдів утворюють натеки, кірки, щітки і плівки (рис. 5).

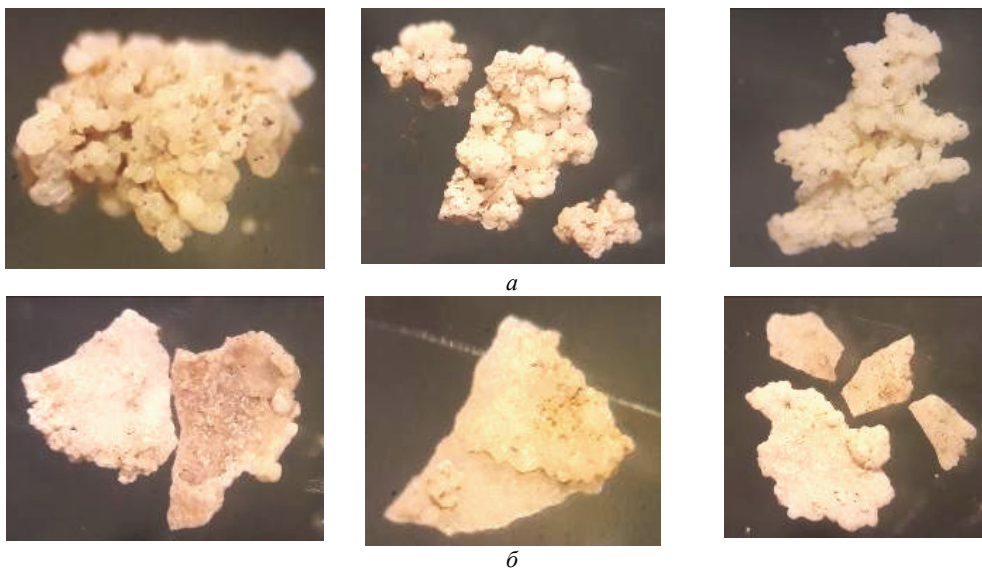


Рис. 5. Форми виділення карбонатів під бінокулярном, $\times 300$:
а – сфероїдальні натічні агрегати; б – кірки, щітки і плівки.

Під електронним мікроскопом натічні форми карбонатів мають вигляд грудкуватих агрегатів, напливів, стяжін, сфероїдальних утворень прихованокристалічної будови (рис. 6). За даними мікрозондового аналізу, за складом вони відповідають кальциту (див. рис. 6, а). Можливі домішки гідроксидів заліза, опалу, гіпсу, галогенідів (див. рис. 6, б).

У хімічному складі травертину головною складовою є CaO (49,53 %), на другому місці – SiO₂ (4,64 %), є незначна кількість MgO (0,56 %). Заліза небагато: 1,17 % FeO та 0,86 % Fe₂O₃. Втрати під час прожарювання становлять 43,24 %. Результати спектрального аналізу карбонатних новоутворень та інших четвертинних відкладів тальвегу балки Велика Лозуватка відображено на рис. 7. З них випливає, що досліджений травертин має суттєві геохімічні особливості, які відрізняють його від природних осадових порід району досліджень. Породи тільки за вмістом Mn подібні на інші осади. Вміст усіх аналізованих хімічних елементів, крім Ca, значно нижчий, а Sc, Ba, Y, Co, Zr, Nb, Ga, Be, Yb взагалі не визначено спектральним аналізом. Отже, карбонатні новоутворення виявилися значно “чистіші” щодо важких металів (Ni, Cr, Cu, Pb, Ti, V, Co) та рідкісноземельних елементів (Sc, Y, Zr, Nb, Ga, Be, Yb). Спектральним аналізом не виявлено P, Ag, Hg, Bi.

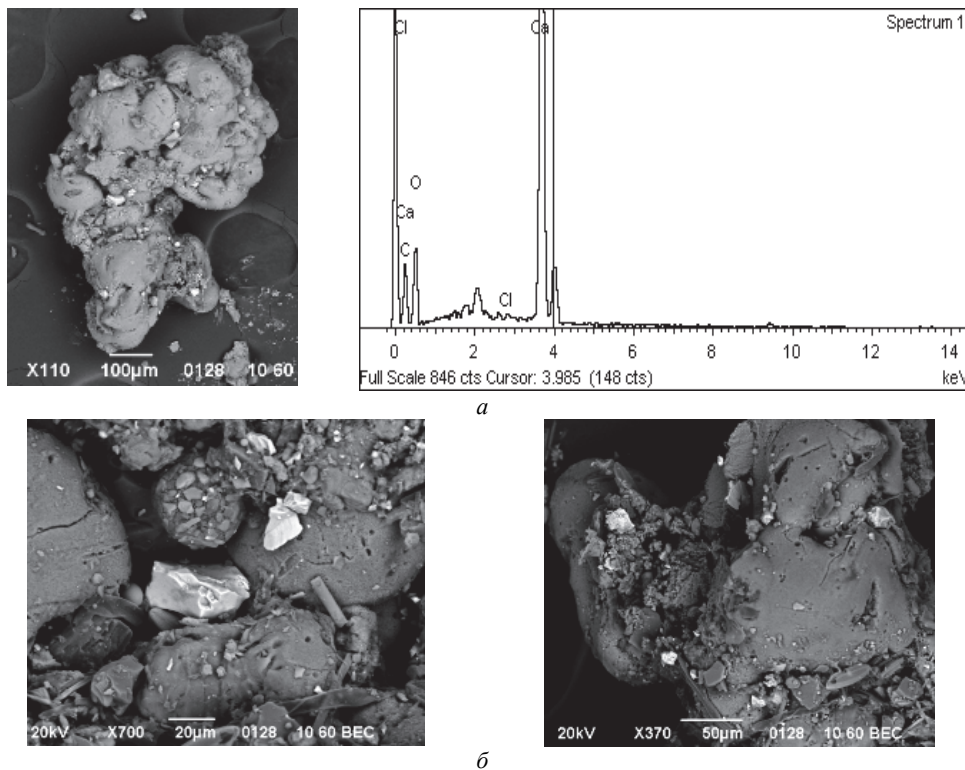


Рис. 6. Натічні форми прихованокристалічного травертину:

a – грудкуватий агрегат травертину, який за даними мікронзондового аналізу відповідає кальциту;
б – домішки в будові агрегатів.

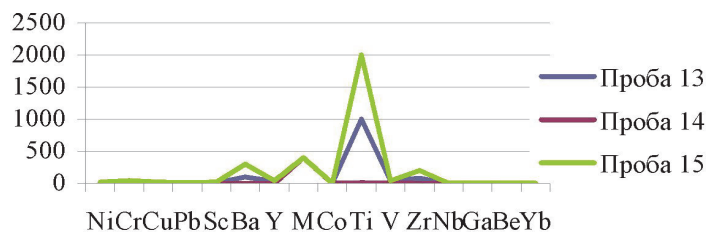


Рис. 7. Елементи-домішки у складі донних відкладів балки Велика Лозуватка за даними спектрального аналізу, мг/кг.

Відстань місць відбирання проб від упорної призми хвостосховища: проба 13 (суглинки зі значною домішкою чорнозему) – 3 м; проба 14 (травертин) – 20 м; проба 15 (піскуваті суглинки з чорноземом) – 200 м.

Наведені дані свідчать про чистоту хімічних процесів за умов сучасного осадонагромадження, без участі в них домішок важких металів. У формуванні травертину бере участь суто гідрокарбонат кальцію, який під впливом зміни термодинамічних умов розкладається на нерозчинний карбонат кальцію, чисту воду й вуглекислий газ:



Утворення травертину звичайно відбувається зі зниженням тиску, що пов'язано з виходом підземних вод на поверхню. Воно супроводжується асиміляцією виділеного CO₂ рослинами або дифузією в атмосферу в ході інтенсивного руху води. Як наслідок, відбувається хімічна реакція, під час якої виділяється нерозчинний у воді карбонат кальцію [2].

З рис. 7 також бачимо, що вміст важких металів у пробах змінюється від вершини балки до її гирла. На ділянках сучасного формування травертинів вміст майже всіх важких металів різко зменшується і навіть досягає нуля, а в напрямі до гирла балки знову зростає. Це свідчить про розчинення з осаду окремих хімічних елементів і вимивання їх водою, яка депонує з виявлених джерел. Зазначимо, що розчинення було вибіркове, оскільки вміст Ni, Cu, Pb, Mn, Co, V, Ga і Be в осадах не змінився.

Висновки. Технологічна вода, яка циркулює в оборотному циклі ГЗК, збагачена різноманітними розчинними солями, у тім числі Ca(HCO₃)₂. Депонування значних її обсягів з об'єму хвостосховищ у геологічне середовище приводить до активізації процесів сучасного осадоутворення. Розвантаження техногенних і змішаних природно-техногенних вод на денну поверхню супроводжується осадженням розчинених солей. Йому сприяє зміна температури, рН середовища та підвищення концентрації внаслідок випаровування води.

Карбонатну породу, утворену з вуглекислих джерел, зачислено до травертину. Досліджені травертини приурочені до джерел у фундаменті дамби хвостосховища ГЗК і за походженням є техногенно-природними. Вони локалізовані на денній поверхні винятково в зоні витікання й випаровування високомінералізованої технологічної води ГЗК. Зміна умов у місцях розвантаження подібна до умов утворення природного травертину [5–7].

Стратиграфічно вивчені породи належать до верхнього підрегіонарусу голоценового відділу четвертинної системи. На геологічному розрізі ділянки їхнього поширення обмежені мережею балок, де вони локально перекривають суглинки – лесоподібні, жовтобури, палеві, з прошарками реліктових ґрунтів. Раніше повідомляли про наявність техногенно-природних перлів арагоніту (“шахтні перли”) [1] та рудних граувак [4]. Травертини доповнюють наші знання про техногенно-природні осадові породи, які за сучасних умов утворюються в межах Криворізького басейну.

Техногенно-природні травертини Криворіжжя мають високі тепло- та звукоізоляційні властивості, задовільний декоративний вигляд та дуже низький (до цілковитої відсутності) вміст важких металів. Їх можна використовувати у житлово-комунальному будівництві та виробництві екологічно чистих матеріалів іншого призначення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Євтехов В. Д. “Шахтні перли” Криворізького басейну / В. Д. Євтехов // Геол.-мінерал. вісн. – 2002. – № 2 (8). – С. 78–81.
2. Свинко Й. Травертини (вапнякові туфи) / Й. Свинко // Тернопільський енциклопедичний словник : у 4 т. – Тернопіль : Видавничо-поліграфічний комбінат “Збруч”, 2008. – Т. 3 : П–Я. – 708 с.
3. Стеценко А. І. Основні джерела та чинники техногенного впливу на осадові породи центральної частини Кривбасу / А. І. Стеценко, В. В. Іванченко // East European Scientific Journal. – 2016. – N 12, part 1. – P. 39–46.

4. Changes in river sedimentation caused by the influence of the modern system of Ukraine / V. V. Ivanchenko, M. V. Belitskaya, Y. Y. Smirnov, A. S. Ilyina // Third Plenary Conference and Field Trip From the Caspian to Mediterranean: Environmental Change and Human Response during the Quaternary. Proceedings. – Astrakhan, 2015. – P. 91–96.
5. Harper E. M. Evolutionary response by bivalves to changing Phanerozoic sea-water chemistry / E. M. Harper, T. J. Palmer, J. R. Alpey // Geol. Magazine. – 1997. – Vol. 134. – P. 403–407.
6. Palmer T. J. Calcite precipitation and dissolution of biogenic aragonite in shallow Ordovician calcite seas / T. J. Palmer, M. A. Wilson // Lethaia. – 2004. – Vol. 37. – P. 417–427.
7. Schmittner K.-E. Micro-environmental controls on biomineralization: superficial processes of apatite and calcite precipitation in Quaternary soils, Roussillon, France / Karl-Erich Schmittner and Pierre Giresse // Sedimentology. – 1999. – Vol. 46, N 3. – P. 463–476.
8. <https://cgok.metinvestholding.com/ru/about/structure>

*Стаття: надійшла до редакції 18.07.2018
прийнята до друку 06.08.2018*

Aliona Stetsenko, Vladyslav Ivanchenko, Viacheslav Stetsenko

*State Scientific Institution “Center for Problems of Marine Geology, Geoecology and Sedimentary Ore Formation of NAS of Ukraine”,
55b, Olesia Honchara St., Kyiv, Ukraine, 01054,
stetsenkoaliona@gmail.com*

FEATURES OF MINERAL AND CHEMICAL COMPOSITION OF TECHNOGENIC-NATURAL TRAVERTINES FROM KRYVYI RIH REGION

We investigated technogenic-natural travertines, which have been found in the tales of the beams Velyka Lozuvatka and Mala Lozuvatka near the Tailored Storage Facility of the Central Mining and Processing Plant. They are localized on the surface in the zone of leakage and evaporation of high-mineralized wastewater of storage tank. Travertines overlay the washed-out surface of Quaternary loess-like loams with intercalations of chernozem and form sub-horizontal layers and lenses with the capacity up to 0.5 m. They differ significantly from the sedimentary carbonate rocks of the Sarmatian age in the outcrops of the Velyka and Mala Lozyvatka beams and are not related to their redeposition.

Travertines are white, light gray, less greenish and pale pink. Their texture is coarse-bedded, scaly, porous; the structure – fine-grained, cryptocrystalline. Here and there, travertine forms a loose earthy or cloddy mass of uncemented particles inside the packets of massive structure or on their surface.

The main rock-forming mineral of travertine is calcite (55 %), secondary minerals – quartz (20), biotite (15), and goethite (8 %), accessory ones – rutile, magnetite, martite, and chlorite. Relict fragments of the host rocks are represented by grains of ferruginous quartzites, vein quartz, granites, etc.

According to the results of spectral analysis, carbonate neoformations are significantly “cleaner” in relation to heavy metals (Ni, Cr, Cu, Pb, Ti, V, Co) and rare earth elements (Sc, Y, Zr, Nb, Ga, Be, Yb), than other Quaternary sediments.

Earlier, there were reports about the presence of technogenic-natural aragonite pearls (“mine pearls”) and ore greywackes in the region. Travertine complements our knowledge about technogenic-natural sedimentary rocks, which under present conditions are formed in the Kryvyi Rih basin.

Key words: travertine, calcite, tailings storage facility, underground water, Kryvyi Rih basin.